

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-011514

(43)Date of publication of application : 22.01.1983

(51)Int.Cl. C08F212/08
C08F291/02
//(C08F212/08
C08F222/08)

(21)Application number : 56-110596 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC
RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 14.07.1981 (72)Inventor : ABE MITSUO
MOTAI MASAOKI
KATSUKI NOBUYUKI
IGARASHI
KATSUTOSHI
KAMIYA AKIRA

(54) CONTINUOUS PREPARATION OF STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER

$$\begin{aligned} \text{[スチレン]} &= (1-x) \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.994 \\ &\quad - 0.995 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f) \\ \text{[無水マレイン酸]} &= x \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.002 - 0.005 \cdot \\ &\quad m \cdot (1-\text{TSC}-f) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{[スチレン]} &= (1-x) \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.995 - \\ &\quad 0.990 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f) \\ \text{[無水マレイン酸]} &= x \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.005 - 0.010 \cdot \\ &\quad m \cdot (1-\text{TSC}-f) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{[スチレン]} &= (1-x) \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.990 - \\ &\quad 0.980 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f) \\ \text{[無水マレイン酸]} &= x \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.010 - 0.020 \cdot \\ &\quad m \cdot (1-\text{TSC}-f) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{[スチレン]} &= (1-x) \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.980 - 0.955 \cdot \\ &\quad m \cdot (1-\text{TSC}-f) \\ \text{[無水マレイン酸]} &= x \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.020 - 0.045 \cdot \\ &\quad m \cdot (1-\text{TSC}-f) \end{aligned}$$

(57)Abstract:

I PURPOSE: To obtain the titled copolymer having improved transparency, thermal stability and impact resistance, by continuously adding styrene (ST) and maleic anhydride (MAD) to give a constant ratio of the monomeric concentration in the polymerization system.

II
III
IV CONSTITUTION: Styrene (ST) and maleic anhydride (MAD) are continuously added to the polymerization system at a ratio determined according to formulas I, II, III and IV [x is pts.wt. of MAD in the one pt. wt. ST-MAD copolymer; TSC is pts. wt.

of polymer in one pt. wt. polymeric solution in the polymerization system; m is the total amount of continuous addition to the polymerization system; f is (the amount of solvent added/m); the sum of the coefficients of the second term in the right side for ST and MAD is ST+MAD=1] to give the

aimed copolymer.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—11514

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 212/08
291/02
// (C 08 F 212/08
222/08)

識別記号
庁内整理番号
7016—4 J
7167—4 J
7308—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983) 1月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ スチレン—無水マレイン酸共重合体の連続的
製造方法

⑮ 特 願 昭56—110596

⑯ 出 願 昭56(1981) 7月14日

⑰ 発 明 者 阿部充雄
四日市市生桑町1642—48

⑱ 発 明 者 馬渡政明
鈴鹿市加佐登町650—1

⑲ 発 明 者 勝木延行
四日市市森カ山町 1

⑳ 発 明 者 五十嵐勝利
四日市市森カ山町 1

㉑ 発 明 者 神谷明
四日市市桜台 2—5—436

㉒ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地 2丁目11番24
号

明 細 書

1. 発明の名称

スチレン—無水マレイン酸共重合体の連続的
製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ゴム質重合体の存在下または非存在下に、
スチレンと無水マレイン酸を共重合させてス
チレン—無水マレイン酸共重合体を連続的に
製造する方法において、最終的に得られる重
合体組成に対する重合系のモノマー濃度比が
実質的に一定になる様に重合体転化率に応じ
てスチレンと無水マレイン酸の割合を変化さ
せて連続的に添加しながら連続重合を行ない、
重合体転化率を40～90重量%にして無水
マレイン酸含率が5～35重量%の共重合体
を得ることを特徴とするスチレン—無水マ
レイン酸共重合体の連続的製造方法。

(2) スチレン—無水マレイン酸共重合体中の無
水マレイン酸含率が5～10重量%の共重合
体を製造する場合、スチレンおよび無水マ

レイン酸を、下記の式に従って求められる割合
で夫々連続的に添加しながら重合する事を特
徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

$$[\text{スチレン}] = (1-x) : \text{TSC} : m + 0.998 \\ \sim 0.995 \cdot m (1 - \text{TSC} - f)$$

$$[\text{無水マレイン酸}] = x \cdot \text{TSC} : m + 0.002 \sim 0.005 \cdot \\ m (1 - \text{TSC} - f)$$

なお上記の式において、

xはスチレン—無水マレイン酸共重合体1重
量部中の無水マレイン酸の重量部、

TSCは、重合系内の重合体溶液1重量部
中の重合体の重量部、

mは重合系内への連続添加総重量（または
連続抽出総重量）、

fは溶媒の添加重量/mであり、

式中、右辺第2項の係数は〔スチレン〕+
〔無水マレイン酸〕=1である（以下同じ）。

(3) スチレン—無水マレイン酸共重合体中の無
水マレイン酸含率が10～17重量%の共重
合体を製造する場合、スチレンおよび無水マ

レイン酸を、下記の式に従つて求められる割合で夫々連続的に添加しながら重合する事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

$$[\text{ステレン}] = (1-x) \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.995 \sim 0.990 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f)$$

$$[\text{無水マレイン酸}] = x \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.005 \sim 0.010 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f)$$

- (4) ステレン-無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸含量が17~25重量%の共重合体を製造する場合、ステレンおよび無水マレイン酸を、下記の式に従つて求められる割合で夫々連続的に添加しながら重合する事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

$$[\text{ステレン}] = (1-x) \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.990 \sim 0.980 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f)$$

$$[\text{無水マレイン酸}] = x \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.010 \sim 0.020 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f)$$

- (5) ステレン-無水マレイン酸共重合体中の無

水マレイン酸含量が25~35重量%の共重合体を製造する場合、ステレンおよび無水マレイン酸を、下記の式に従つて求められる割合で夫々連続的に添加しながら重合する事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

$$[\text{ステレン}] = (1-x) \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.980 \sim 0.955 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f)$$

$$[\text{無水マレイン酸}] = x \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.020 \sim 0.045 \cdot m \cdot (1-\text{TSC}-f)$$

3. 発明の詳細な説明

本発明は透明性、熱安定性にすぐれたステレン-無水マレイン酸共重合体の連続的製造方法に関し、さらに詳しくはステレンと無水マレイン酸が均一組成を有する様に両者を共重合させることによつて透明性、熱安定性にすぐれたステレン-無水マレイン酸共重合体を連続的に製造する方法に関する。

ステレンと無水マレイン酸はラジカル共重合によつて容易に交互共重合体になることが知ら

れている (T. Alfrey, E. Lavin, J. Am. Chem. Soc., 67, 2044 (1945))。この交互共重合体は軟化温度が高いという特徴を有する反面、流動性および熱安定性が劣るという欠点を有するため成形材料として利用するには多くの困難を伴っていた。

かかる欠点を改良するものとして無水マレイン酸含量の少ないステレン-無水マレイン酸非等モル共重合体が提案されている (米国特許第2971939)。かかる提案はステレンの重合速度よりも遅い速度で無水マレイン酸を連続的に添加する事を特徴とするものであるが、この方法により得られた共重合体は透明性が劣り、かつ熱安定性が充分には改良されないという欠点を有している。

これを改良する方法としては特開昭55-102614に見られる様にメタクリル酸メチルを使用する方法が提案されている。

しかしながらかかる方法では透明性は改良されるが熱安定性は依然として改良されない。

本発明者らは、透明性、熱安定性の良好なステレン-無水マレイン酸共重合体を連続的に製造する方法について鋭意検討した結果、ステレンと無水マレイン酸を共重合するにあたり、ステレンと無水マレイン酸の交互連鎖が少なく、かつ均一組成を有する重合体を得るためには重合系のモノマー濃度比が最終的に得られる重合体組成に対して実質的に一定になる様に重合体転化率に応じてステレンと無水マレイン酸の割合を変化させて連続的に添加しながら重合することによつて目的とする重合体が重合初期から得られることを見出し、かかる知見に基づいて本発明に到達した。

すなわち本発明は、ゴム質重合体の存在下または非存在下に、ステレンと無水マレイン酸を共重合させてステレン-無水マレイン酸共重合体を製造する方法において、最終的に得られる重合体組成に対する重合系のモノマー濃度比が実質的に一定になる様に重合体転化率に応じてステレンと無水マレイン酸の割合を変化させて

連続的に添加しながら連続重合を行ない、重合体転化率を40～90重量%にして、無水マレイン酸含有率が5～35重量%の共重合体を得ることを特徴とするステレンー無水マレイン酸共重合体の連続的製造方法である。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の重合においては、重合系のモノマー濃度比が最終的に得られる重合体組成に対して実質的に一定になる様に重合体転化率に応じてステレンと無水マレイン酸の割合を変化させて連続的に添加するが、その具体的な添加割合は以下の式で表わされる。

(1) ステレンー無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸含有率が5～10重量%の共重合体を製造する場合。

$$\text{ステレン} = (1-x) \cdot \text{TSC} : m + 0.998 \sim 0.995 \cdot m : (1-\text{TSC}-f)$$

$$\text{無水マレイン酸} = x \cdot \text{TSC} : m + 0.002 \sim 0.005 \cdot m : (1-\text{TSC}-f)$$

(2) ステレンー無水マレイン酸共重合体中の無

水マレイン酸含有率が10～17重量%の共重合体を製造する場合。

$$\text{ステレン} = (1-x) \cdot \text{TSC} : m + 0.995 \sim 0.990 \cdot m : (1-\text{TSC}-f)$$

$$\text{無水マレイン酸} = x \cdot \text{TSC} : m + 0.005 \sim 0.010 \cdot m : (1-\text{TSC}-f)$$

(3) ステレンー無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸含有率が17～25重量%の共重合体を製造する場合。

$$\text{ステレン} = (1-x) \cdot \text{TSC} : m + 0.990 \sim 0.980 \cdot m : (1-\text{TSC}-f)$$

$$\text{無水マレイン酸} = x \cdot \text{TSC} : m + 0.010 \sim 0.020 \cdot m : (1-\text{TSC}-f)$$

(4) ステレンー無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸含有率が25～35重量%の共重合体を製造する場合。

$$\text{ステレン} = (1-x) \cdot \text{TSC} : m + 0.980 \sim 0.955 \cdot m : (1-\text{TSC}-f)$$

$$\text{無水マレイン酸} = x \cdot \text{TSC} : m + 0.020 \sim 0.045 \cdot m : (1-\text{TSC}-f)$$

尚上記式において

x : ステレンー無水マレイン酸共重合体1重量部中の無水マレイン酸重量部、

TSC : 重合系内の重合体溶液1重量部中の重合体の重量部、

m : 重合系内への連続添加部重量 (または連続抽出部重量)、

$$f = \frac{\text{溶媒の添加重量}}{m}$$

式中右辺第2項の係数は(ステレン) + [無水マレイン酸] = 1である。

上記式から外れた所で重合を行なうと希望する組成の重合体を得られない。また得られた重合体は不透明で白濁しており熱安定性が非常に悪い場合が多い。

本発明に使用する単量体はステレンと無水マレイン酸であり、無水マレイン酸の割合は共重合体中5～35重量%、特に好ましくは10～17重量%である。5重量%未満では共重合体の耐熱性が充分に改善されない。ま

た35重量%を超えると共重合体の流動性、熱安定性、耐アルカリ加水分解が著しく低下する。

本発明の連続重合においては重合体転化率を40～90重量%とするが、重合体転化率が90重量%を超えると透明性、熱安定性の良好なものを得ることが出来ない。また重合体転化率が40重量%未満では重合系内に多くの無水マレイン酸が残留し、脱モノマー工程や溶媒等の回収工程で工業的に不利となるので好ましくない。

連続重合を行なうに際しては、先づ必要なステレンの全量と無水マレイン酸の $\frac{100-x}{50-x}$ $\sim \frac{300-3x}{50-x}$ 重量% (ここでxは共重合体中の無水マレイン酸の重量%を表わす。)を用いて重合を開始し重合開始と同時に残りの無水マレイン酸の添加割合とステレンの重合転化率が実質的に一致する様に無水マレイン酸を連続的に添加してバッチ重合を行なつた後、本発明の方法に従つて連続重合を実施するの

が好ましい。

そして安定的に均一組成を有する共重合体を得るためには(1)添加する単量体、溶媒および開始剤を予め予備混合する。(2)重合中の重合槽内内容物の一部を循環させる。(3)添加する単量体、溶媒および開始剤を予め予備混合する系の中に重合槽内内容物の一部を循環させる。等の方法を併用することが好ましい。

(1)、(2)、(3)の混合装置としては、静的混合装置、たとえばスタティックミキサー、ロスISGミキサー、ハイ・ミキサー等を用いてもよく、また動的混合装置、たとえば有歯円板混合機、円板型混合機、二軸スクルー押出し機、混合用混練機、かい型混合機、攪拌装置付プレミクスタック等を用いることもできる。

この場合、(1)の方法の混合時間は瞬時から10時間以上の長時間でもよく任意の時間を選ぶことができる。また予備混合装置内で重合が起ることを避ける為に30℃以下に冷却

することが好ましい。

(2)の方法で循環される重合槽内内容物の循環量は単位時間当りの抽出量と同量から50倍量であり経済性の面から抽出量と同量から30倍量が好ましい。

(3)の方法では(2)の方法で循環される重合槽内内容物を(1)の方法の予備混合装置内で更に単量体、溶媒および開始剤とを混合して重合槽内に添加するものである。この場合予備混合装置内で重合が起らない様にする為、混合の滞留時間をできるだけ短くする。この理由により予備混合装置内の容積を本質的に小さくし、好ましくは、重合槽内の容積の10分の1以下にすべきである。

重合は塊状重合法または溶液重合法にてラジカル重合開始剤の存在下又は非存在下に行なうことができる。

重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロルベンゼン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒド

ロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミドなどが適宜用いられる。

ラジカル重合開始剤としては通常のラジカル重合で使用されるものを用いることができ、例えばベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイド、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート、1-ブチルパーイソブチレート、1-ブチルパーオキシイソプロピルカルボネート、1-ブチルパーオキシビバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、1-ブチルヒドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

重合温度は通常40~170℃、好ましくは130℃以下であり、130℃よりも高い

と透明性、熱安定性が低下する。

なお本発明の重合をゴム質重合体の存在下で行なうと耐衝撃性、熱安定性の優れたグラフト共重合体を得られる。ゴム質重合体としてはブタジエンを主成分とするブタジエン系ゴム質重合体(たとえばブタジエン単独重合ゴム、ステレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエン-(メタ)アクリル酸共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム)、クロロブレン系ゴム質重合体、イソブレン系ゴム質重合体、天然ゴム、塩素化ポリエチレン、エチレン-プロピレン系ゴム質重合体、シクロオレフィン系ゴム質重合体などを挙げることができる。

耐衝撃性の良好なものを得る為にはゴム質重合体は全重合体中の2~30重量%で、ゴム質重合体はステレン-無水マレイン酸共重合体中に分散して平均粒径が0.02~30μ、好ましくは0.1μ~10μである複数個の粒子形態にあり、ゴム質重合体の大部分にステ

レン-無水マレイン酸共重合体がグラフトするように重合中常に重合系を攪拌し続けることが好ましい。

ゴム質重合体の割合が2重量%未満であると耐衝撃性は充分に改良されない。30重量%を超えると重合溶液の粘度が非常に高くなり実的に重合することが困難である。ゴム質重合体の添加は溶媒、単量体に溶解して連続的に添加する方法が好ましい。

前記の様にして得られた共重合体は公知の酸化防止剤、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、ジラウリルチオジプロピオネート、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、ワックス、公知の

紫外線吸収剤、たとえばp-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-tert-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、公知の滑剤、たとえばパラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、n-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクタールアルコール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、公知の難燃剤、たとえば酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、トリクレジルホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、塩素化パラフィン、テトラプロモブタン、ヘキサプロモベンゼン、テトラプロモビスフェノールA、公知の帯電防止剤、たとえば酸化チタン、カーボンブラック、その他無機有機顔料、公知の充填剤、たとえば炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ガラス繊維、ガラス球、カーボン繊維などが必要に応じて

添加されベント式ルーター等によつて脱モノマー、脱溶媒され回収される。

さらに前記方法によつて得られた共重合体は公知の重合体、たとえばブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-ステレン共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル重合体、A.B.8樹脂、ポリフェニレンオキサイド、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、塩素化ブチルゴム、ポリスルホン、アクリル重合体などと適宜ブレンドして用いてもよい。

次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例-1

攪拌装置付7ℓステンレス製反応器の内部を窒素で置換した後、ジャケットに80℃温水を循環しながら重合を行なつた。

ステレン及びメチルエチルケトンに溶解させ

た30重量%の無水マレイン酸溶液を流量可変式連続添加装置を用いて図-2に示す様に連続的に添加した。この間ベンゾイルパーオキサイド0.1重量%メチルエチルケトン溶液を30g/時で等速添加を行なつた。

また総添加量が300g/時になる様に不足分のメチルエチルケトン溶液を流量可変式連続添加装置を用いて連続的に添加した。

重合時間17.5時間目からは添加量と同じ量を抜き出しながら35時間目迄連続重合を行なつた。重合時間とTSOの関係を図-1に示した。35時間目のTSOは0.4で重合転化率は80%であつた。

なお本実施例では特許請求の範囲第3項の式から、

$$\text{ステレン}(\text{g/Hr}) = 0.857 \cdot \text{TSO} \cdot m + 0.992 \cdot m \cdot (1 - \text{TSO} - f)$$

$$\text{無水マレイン酸}(\text{g/Hr}) = 0.143 \cdot \text{TSO} \cdot m + 0.008 \cdot m \cdot (1 - \text{TSO} - f)$$

を用いた。ここで $m = 300 \text{ g/時}$ 、 $f = 0.5$

である。

30時間目から35時間目のポリマー溶液は2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを1.0PHR添加してイソプロピルアルコールで凝固しポリマーを真空乾燥機で十分に乾燥し評価用とした。

重合体中の無水マレイン酸含量は元素分析で行なつた。

その結果1.43重量%であつた。

重合体の評価結果を第1表に示した。

評価方法

得られた重合体は200℃プレスで所定の成形品を成形し、ピカット軟化温度、熱安評価、量価測定用サンプルとした。

1. ピカット軟化温度の測定

ASTM D1525 に従つて行なつた。

2. 熱安評価方法

試験片を260℃ギアオープン中に15分放置した後の試験片の発泡状態を観察した。

スチレンおよび無水マレイン酸の添加量を図-2に示した。

$$\text{スチレン(g/Hr)} = 0.857 \cdot \text{T80} \cdot m + 0.990 \cdot m \cdot (1 - \text{T80} - f)$$

$$\text{無水マレイン酸(g/Hr)} = 0.143 \cdot \text{T80} \cdot m + 0.010 \cdot m \cdot (1 - \text{T80} - f)$$

重合時間とT80の関係は実施例-1と同じであつた。

重合体転化率が80%になつた時点でスチレンおよび無水マレイン酸の添加を止めた。その時の重合体溶液中の無水マレイン酸をガスクロマトグラフィーで定量したところ600ppmであつた。その重合体溶液を110℃に保つて4時間攪拌を継続した後の重合体溶液中には無水マレイン酸は検知されなかつた。

この時のT80は0.42で重合体転化率は84%であつた。重合体中の無水マレイン酸は1.39重量%であつた。熱成中に生成した重合体は39重量%であつた。

重合体の評価結果を第1表に示した。

3. 量価測定

ASTM D1003 に従つて行なつた。

実施例-2

実施例-1において、スチレンおよび無水マレイン酸の添加量を下配の式に従つて行なつた以外は実施例-1の条件で行ない、無水マレイン酸含量1.43重量%の重合体を得た。

スチレンおよび無水マレイン酸の添加量を図-2に示した。重合時間とT80の関係は実施例-1と同じであつた。また重合体転化率は80%であつた。

$$\text{スチレン(g/Hr)} = 0.857 \cdot \text{T80} \cdot m + 0.995 \cdot m \cdot (1 - \text{T80} - f)$$

$$\text{無水マレイン酸(g/Hr)} = 0.143 \cdot \text{T80} \cdot m + 0.005 \cdot m \cdot (1 - \text{T80} - f)$$

重合体の評価結果を第1表に示した。

実施例-3

実施例-1においてスチレンおよび無水マレイン酸の添加量を下配の式に従つて行なつた以外は実施例-1の条件で行なつた。

比較例-1

実施例-1においてスチレンおよび無水マレイン酸の添加量を下配の式に従つて行なつた以外は実施例-1の条件で行ない、無水マレイン酸含量1.48重量%の重合体を得た。重合時間とT80の関係を図-1に示した。重合体転化率は80%であつた。

スチレンおよび無水マレイン酸の添加量を図-3に示した。

$$\text{スチレン(g/Hr)} = 0.857 \cdot \text{T80} \cdot m + 0.980 \cdot m \cdot (1 - \text{T80} - f)$$

$$\text{無水マレイン酸(g/Hr)} = 0.143 \cdot \text{T80} \cdot m + 0.020 \cdot m \cdot (1 - \text{T80} - f)$$

重合体の評価結果を第1表に示した。

比較例-2

実施例-1においてスチレンおよび無水マレイン酸の添加量を下配の式に従つて行なつた以外は実施例-1の条件で行ない、無水マレイン酸含量1.40重量%の重合体を得た。重合時間とT80の関係を図-1に示した。重合体転化

率は80多であつた。

ステレンおよび無水マレイン酸の添加量を図-3に示した。

$$\text{ステレン (g/Hr)} = 0.857 \cdot \text{TSC} \cdot m + 1.000 \cdot m \cdot (1 - \text{TSC} - f)$$

$$\text{無水マレイン酸 (g/Hr)} = 0.143 \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.000 \cdot m \cdot (1 - \text{TSC} - f)$$

重合体の評価結果を第1表に示した。

比較例-3

実施例-1において重合中の抜き出しを行わず、滞留時間を延ばして35時間目迄重合を行なつた。ステレンと無水マレイン酸の添加量は実施例-1と同じ式を用いて図-3に示す様に添加した。35時間目のTSCは0.475であり重合転化率は95多であつた。

重合時間とTSCの関係を図-1に示した。

それ以外は実施例-1と同じ条件で行なつた。

得られた重合体の無水マレイン酸含有率は143重量多であつた。

重合体の評価結果を第1表に示した。

$$\text{ステレン (g/Hr)} = 0.92 \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.996 \cdot m \cdot (1 - \text{TSC} - f)$$

$$\text{無水マレイン酸 (g/Hr)} = 0.08 \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.004 \cdot m \cdot (1 - \text{TSC} - f)$$

重合体の評価結果を第1表に示した。

実施例-5

実施例-1においてステレンおよび無水マレイン酸の添加量を下記の式に従つて行なつた以外は実施例-1の条件で行なつた。

得られた重合体中の無水マレイン酸含有率は20.0重量多であつた。

重合時間とTSCの関係を図-4に示した。

重合体転化率は80多であつた。

ステレンおよび無水マレイン酸の添加量を図-5に示した。

$$\text{ステレン (g/Hr)} = 0.80 \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.987 \cdot m \cdot (1 - \text{TSC} - f)$$

$$\text{無水マレイン酸 (g/Hr)} = 0.20 \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.013 \cdot m \cdot (1 - \text{TSC} - f)$$

重合体の評価結果を第1表に示した。

比較例-4

実施例-1においてステレンを128.55 g/Hr、無水マレイン酸の30重量多メチルエチルケトン溶液を71.5 g/Hrの速度で添加しながら連続重合を行なつた以外は実施例-1の条件で行なつた。得られた重合体中の無水マレイン酸含有率は32.5重量多であつた。

重合時間とTSCの関係を図-1に示した。

重合体転化率は80多であつた。

重合体の評価結果を第1表に示した。

実施例-4

実施例-1においてステレンおよび無水マレイン酸の添加量を下記の式に従つて行なつた以外は実施例-1の条件で行なつた。

得られた重合体中の無水マレイン酸含有率は80重量多であつた。

重合時間とTSCの関係を図-4に示した。

重合体転化率は80多であつた。

ステレンおよび無水マレイン酸の添加量を図-5に示した。

実施例-6

実施例-1においてステレンおよび無水マレイン酸の添加量を下記の式に従つて行なつた以外は実施例-1の条件で行なつた。

得られた重合体中の無水マレイン酸含有率は30.0重量多であつた。

重合時間とTSCの関係を図-4に示した。

重合体転化率は80多であつた。

ステレンおよび無水マレイン酸の添加量を図-5に示した。

$$\text{ステレン (g/Hr)} = 0.70 \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.971 \cdot m \cdot (1 - \text{TSC} - f)$$

$$\text{無水マレイン酸 (g/Hr)} = 0.30 \cdot \text{TSC} \cdot m + 0.029 \cdot m \cdot (1 - \text{TSC} - f)$$

重合体の評価結果を第1表に示した。

比較例-5

実施例-1においてステレン138 g/Hr、無水マレイン酸の30重量多メチルエチルケトン溶液40 g/Hrの速度で、添加しながら連続重合を行なつた以外は実施例-1の条件で行なつた。

重合体転化率は80%であつた。

得られた重合体中の無水マレイン酸含量率は
18.2重量%であつた。

重合体の評価結果を第1表に示した。

比較例-6

実施例-1においてスチレンを120g/Hr、
無水マレイン酸の30重量%メチルエチルケト
ン溶液100g/Hrの速度で添加しながら連続
重合を行なつた以外は実施例-1の条件で行な
つた。重合体転化率は80%であつた。

得られた重合体中の無水マレイン酸含量率は
38.4重量%であつた。

重合体の評価結果を第1表に示した。

以下 余 白

第 1 表

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
ピカット軟化点 〔℃〕	135	135	134	122	146	166	136	134	135	170	143	183
曇 価 〔℃〕	2	2	2	2	2	2	20	16	45	72	68	74
熱安評価*	◎	◎	◎	◎	○	△	×	○	△	×	×	×
無水マレイン酸 含量(%)	14.3	14.3	13.9	8.0	20.0	30.0	14.6	14.1	14.3	32.5	18.2	38.4

* ◎：発泡していない。

○：ほとんど発泡していない。

△：少し発泡している。

4. 図面の簡単な説明

図-1は実施例-1~3および比較例-1~4における重合時間とT80の関係を示すグラフ、図-2は実施例-1~3におけるT80とステレンまたは無水マレイン酸の添加量の関係を示すグラフ、図-3は比較例-1~3におけるT80とステレンまたは無水マレイン酸の添加量の関係を示すグラフ、図-4は実施例-4~6における重合時間とT80の関係を示すグラフ、図-5は実施例-4~6におけるT80とステレンまたは無水マレイン酸の添加量の関係を示すグラフである。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

図-1

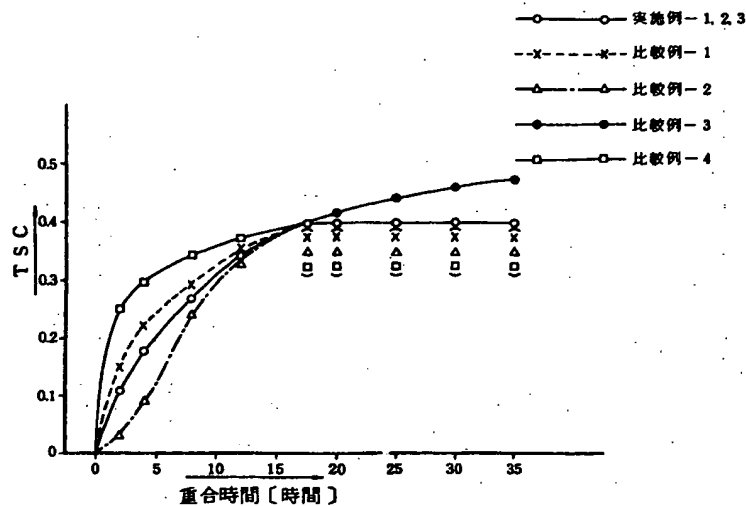
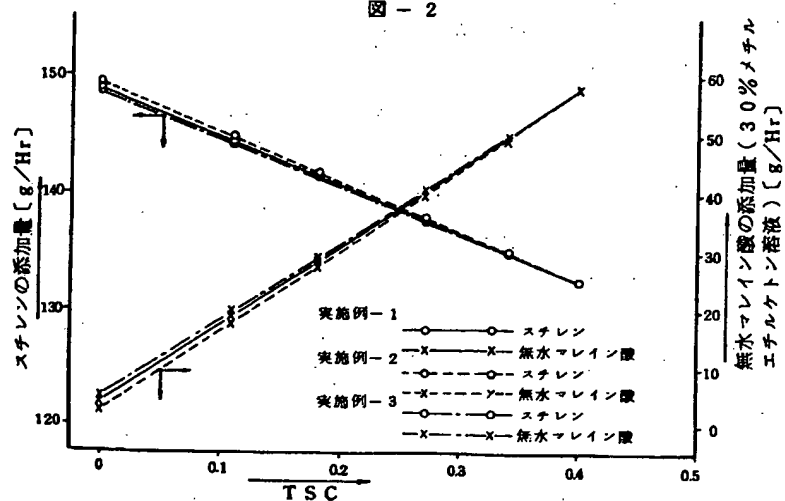


図 - 2



特許出願人 日本合成ゴム株式会社

図 - 3

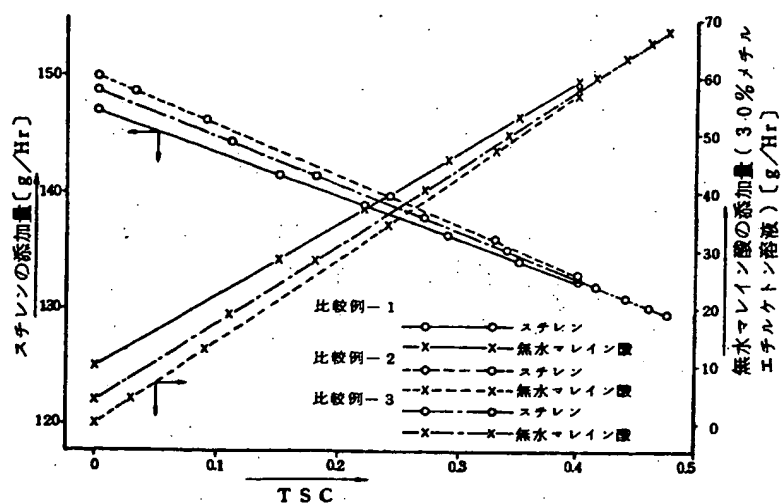


図 - 4

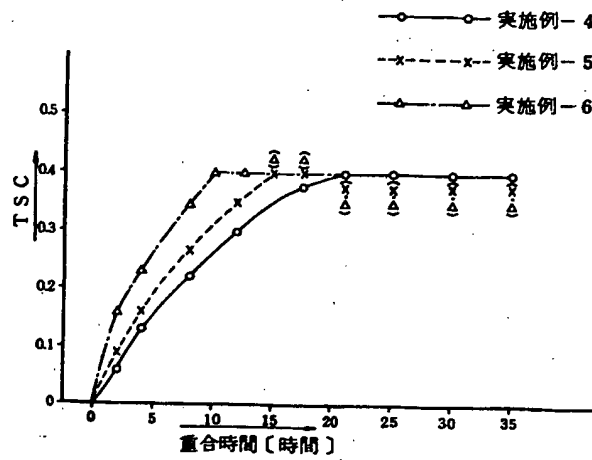


図 - 5

